

AN 1986:226013 HCAPLUS
 DN 104:226013
 OREF 104:35851a,35854a
 ED Entered STN: 27 Jun 1986
 TI Light-emitting diode potting compositions
 IN Yokoshima, Minoru; Nawata, Kazumitsu
 PA Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F299-06
 ICS C08F002-46; C08F022-20; H01L023-30; H01L033-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37, 76
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	-----	-----	-----	-----
PI JP 60202112	A	19851012	JP 1984-56141	19840326
JP 04077009	B	19921207		
PRAI JP 1984-56141		19840326		



AB The title compns., curable by radiation to heat-, light-, and moisture-resistant, transparent layers, contain polyurethane poly(meth)acrylates and the dimethacrylate I. Thus, 30 g polyurethane acrylate [from 0.35 mol polytetramethylene glycol (mol. weight 2000), 0.65 mol neopentyl glycol, 2 mol isophorone diisocyanate, and 2.2 mol hydroxethyl acrylate] was mixed with 70 g I and 0.2 g Irgacure 184. A light-emitting diode element was immersed in this mixture in a glass mold and exposed to a Hg lamp to give a colorless, transparent capsule around the element, which did not crack in a solder bath at 260° in 10 s.
 ST luminescent diode element potting; polyurethane acrylate potting compn; photochem crosslinking potting compn
 IT Potting
 (photocurable polyurethane acrylates, transparent, for light-emitting diodes)
 IT Electroluminescent devices
 (potting of, photocurable transparent polyurethane acrylates for)
 IT Urethane polymers, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (acrylate-terminated, potting compns., photocurable and transparent, for light-emitting diodes)
 IT Crosslinking agents
 (photochem., acetal diacrylate, for polyurethane acrylate potting compns.)
 IT 87320-05-6
 RL: USES (Uses)
 (crosslinkers, for transparent potting compns. by light)
 IT 77986-43-7 102338-30-7
 RL: USES (Uses)
 (potting compns., photocurable and transparent, for light-emitting

PAT-NO: JP360202112A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60202112 A
TITLE: RESIN COMPOSITION FOR SEALING LIGHT-EMITTING DIODE ELEMENT
PUBN-DATE: October 12, 1985

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
YOKOSHIMA, MINORU
NAWATA, KAZUMITSU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME NIPPON KAYAKU CO LTD COUNTRY N/A

APPL-NO: JP59056141
APPL-DATE: March 26, 1984

INT-CL (IPC): C08F299/06, C08F002/46, C08F022/20, H01L023/30, H01L033/00

US-CL-CURRENT: 526/266

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition excellent in actinic energy ray curability, heat resistance, water resistance, etc., obtained by mixing a polyurethane acrylate having a plurality of (meth)acryloyl groups in the molecule with a specified acrylate ester.

CONSTITUTION: A polyalcohol (e.g., polystyrene glycol) is reacted with an excess of a diisocyanate (e.g., hexamethylene diisocyanate) to produce a prepolymer having an isocyanato group at each of the molecular ends. This prepolymer is further reacted with a (meth)acrylate containing a hydroxyl group in the molecule to produce a polyurethane acrylate having at least two (meth)acryloyl groups per molecule. This polymer compound is mixed with an acrylate of the formula, and the mixture is further mixed with a photosensitizer, etc., to obtain the titled resin composition for sealing light-emitting diode elements.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1985-293350

DERWENT-WEEK: 199301

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. for sealing luminescent diode element
consists of polyurethane acrylate ester

INVENTOR: NAWATA K; YOKOSHIMA M

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-056141 (March 26, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 60202112 A	October 12, 1985	JA
JP 92077009 B	December 7, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60202112A	N/A	1984JP-056141	March 26, 1984
JP 92077009B	Based on	1984JP-056141	March 26, 1984

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08F20/00	20060101
CIPS	C08F2/46	20060101
CIPS	C08F2/48	20060101
CIPS	C08F20/10	20060101
CIPS	C08F22/20	20060101
CIPS	C08F220/00	20060101
CIPS	C08F299/00	20060101
CIPS	C08F299/06	20060101
CIPS	H01L23/29	20060101
CIPS	H01L23/31	20060101
CIPS	H01L33/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60202112 A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. for sealing luminescent diode element contains polyurethane acrylate having at least two (meth)acryloyl gps. in a mol. and acrylic ester of formula (1). Ratio of polyurethane acrylate and acrylic ester compounded is 20-50 wt%:50-80 wt%. Luminescent diode element such as GaP/GaP, GaAsP/GaP or InAsP/ InP is digested in the curable resin compsn. and the compsn. is cured in the presence of photosensitiser such as benzophenone or 1-hydroxycyclohexyl phenylketone by applying ultraviolet rays to obtain the luminescent diode sealed with the resin.

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is curable rapidly by applying energy rays and luminescent diode sealed with the resin has excellent transparency, thermal resistance, heat-shocking resistance and water-proofing property.

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION SEAL LUMINESCENT DIODE ELEMENT CONSIST

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-202112

⑬ Int. Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)10月12日
C 08 F 299/06 2/46 22/20		8118-4J 7102-4J 8319-4J	
H 01 L 23/30 33/00		R-7738-5F 6666-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物

⑯ 特願 昭59-56141
⑰ 出願 昭59(1984)3月26日

⑱ 発明者 横島 実 山口県厚狭郡山陽町大字郡2959番地

⑲ 発明者 繩田 一尤 小野田市大字高泊173-4

⑳ 出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

㉑ 代理人 弁理士 竹田 和彦

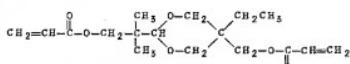
明細書

1. 発明の名称

発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタン・アクリレート(A)及び下記構造式を有するアクリル酸エステル(B)



を含有する者を特徴とする発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に關し、さらに詳しくは、活性エネルギー線を照射して硬化することができる発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に関するものである。

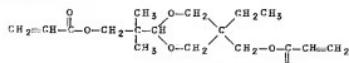
従来、発光ダイオード素子を外気より保護する

ために樹脂封止する方法が行なわれ、主としてエボキシ樹脂等を用いる硬化方法が採用されてきた。しかし、従来のエボキシ樹脂等を用いた封止方法においては、樹脂を長時間、加熱して硬化させたために生産性に劣り、急速に硬化させた場合には、内部発熱により viscosity が急上昇し、しかも硬化収縮が急速に起るため硬化物に亀裂が入りやすく、柔軟性の高い樹脂封止型発光ダイオードを作成することが困難であった。

また、発光ダイオード素子にエボキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびウレタン・アクリレートなどのごとき光硬化性樹脂に、エチレンジコールジアクリレートやトリメチロールプロパントリアクリレートのごときアクリル酸エステルと光増感剤を配合した混合物を被覆し、これに紫外線を照射して硬化させ、発光ダイオード素子を封止する方法も知られている。しかし、この方法において用いられる混合物のうち、あるものは、耐熱性が不十分であつたり、あるものは経時により着色または光によって劣化したり、も

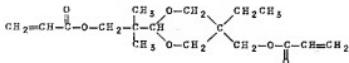
るものは耐水性が悪かつたりして十分満足すべき効果を示すに至っていない。

本発明者は、上記使用法の欠点を除去すべく種々検討した結果、封止剤として活性エネルギー基を照射することによって硬化性能を有する特定の下記構造を有する。

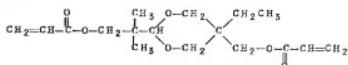


アクリル酸エステルを含む硬化性組成物を用いることにより、成形操作が容易で、生産性と製品の品質を向上させることができることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち、本発明は、1分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタンアクリレート(A)及び下記構造式を有するアクリル酸エステル(B)



を含有する事を特徴とする発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に関する。本発明によれば、下記構造式を有する

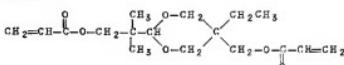


アクリル酸エステルを含む硬化性組成物は、活性エネルギー基を照射することにより短時間で硬化し、角型、透明で着色のない、ヒートショック性及び耐熱性にすぐれた封止用発光ダイオードをバラツキなく、確実に得るとができる。また、封止硬化物の形状も見掛けの輝度が大きいように、球状、レンズ状など自由に選択することができる。

本発明において使用されるポリウレタンアクリレート(A)とは、多価アルコール1モルに對して、1.10～2.05モルのジイソシアネートを反応させて分子両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーあるいは両末端および一方の端にイソシアネート基を有するプレポリマー混合物を製造し、これを更に分子中に水酸基を有するアクリレート

またはメタクリレート1.1～2.5モルと反応させ得られたものである。そして、原料のジイソシアネート化合物としては、イソホロジイソシアネート、ヘキサメテレンジイソシアネート、ジシタロヘキシルメタジイソシアネート等があげられる。また水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-ブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1,4-ブタジオールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。次に多価アルコールとしては、ポリメテレングリコール、ポリエレングリコール、ポリブロビレングリコール、ビスマスエノールとのアルキレンオキサイド付加物、オクベンテルグリコール、トリメチロールプロパン、2,2-ジメチル-3-オキシプロパン等の多価アルコールおよびこれら多価アルコールと多価基誘導体を反応させて得られる酸価50以下の実質的に分子両末端に水酸基を有する飽和又は不飽和のポリエステルが挙げられる。

下記構造式



を有するアクリル酸エステル(B)とは、当量比57～1.075575に記載のどく、トリメチロールプロパンと2,2-ジメチル-3-オキシプロパンとを結合して得られる化合物にアクリル酸を反応させて得られるものである。1分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタンアクリレート(A)及びアクリル酸エステル(B)の使用割合は、特に制限されないが(B)成分の使用割合が少なすぎる場合には硬化物の硬度が不十分であり、一方(B)成分の使用割合が多すぎる場合には、硬化物が耐熱性が悪くなる。一般には、(A):(B)の割合は、重量比で2.0～5.0モル:5.0～8.0モルであることが好ましい。

硬化性組成物を紫外線で硬化する場合には、光増感剤として、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾフ

エノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、α,ω-ジメトキシ-クロ-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシクロロヘキシルフェニルケトン等が使用される。光増感剤の使用量は、硬化性組成物の全重量に対して0.1～1.0重量%である。上記のごとき硬化性組成物を用いて発光ダイオードを封止する方法は、通常の熱被覆法に準じて行なわれる。

例えば、ガラス、セラミック、プラスチック、ゴムなど作成した所定形状の都に組成物を入れ、これにリードフレームに接着した発光ダイオード素子を被覆しそのまま活性エネルギー線を照射して硬化させた後脱型する方法が採用される。ここでいう活性エネルギー線とは、紫外線、電子線、X線およびUV線などである。

型の材質は硬化方法によって異なるので一概には決められないが、一般には、活性エネルギー線の通過し易い材質、例えばガラス、プラスチック等から選択される。型の形状は、発光ダイオードの発光が充分に利用できるようなものであればい

かる形のものでもよく、例えば、瓶状、レンズ状のものなどが使用される。

本発明において使用される発光ダイオード素子としては、いかなるものでもよいが、具体的には、GaP/GaP、GaAsP/GaP、InAsP/InP、その他の等があげられる。本発明の方法によれば、短時間で硬化組成物を硬化化することができ、また着色がなく、耐熱性にすぐれ、かつ、ヒートショック性耐水性にすぐれた耐候封止型発光ダイオードを確実に容易に得ることができる。

本発明の方法によつて得られる耐候封止型発光ダイオードは、ディスプレー、シグナル、光通信用の光源など、従来の発光ダイオードの用途に使用した場合すぐれた効果が得られる。

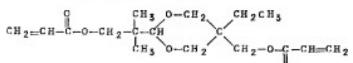
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分子量約2000)0.55モル、ネオペンチルグリコール0.65モルを仕込み、ついで2.0モルのイソ

ホロジイソシアネートを仕込み、70～80℃で10時間反応させた。この反応物に、更にヒドロキシエチルアクリレートを2.2モル、貯蔵禁止剤としてメトキノンを全重量の500ppmとなるよう加え、遮蔽としてジオクタヌスズラウレートを全重量に對して1000ppm加え、70～80℃で10時間反応させポリウレタン・アクリレート(a)を得た。

次いで、上記ポリウレタン・アクリレート(a)80%に、下記構造式を有するアクリル酸エステ



ル70g、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン(ナバガイギー社製、イルガキユアーラ184)0.2gを加え十分に混ぜ、溶解し均一な混合物とした。この硬化性組成物をガラスで作つた雑型状の型に注入し充分に脱型した後、リードフレームに連結した発光ダイオード素子を被覆した。

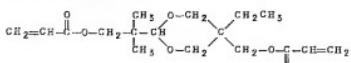
その後、80W/cm高圧水銀灯を用いて型の周囲8cmの距離から紫外線を照射した。組成物を6秒で完全硬化した。硬化後、ガラス型より発光ダイオード素子を脱型すると、素子上に樹脂状硬化物が形成された。この硬化物には着色がなく、透明性が良いばかりか、260℃でのハンドル倍に10秒間耐震しても、クラックなどの異常は、全くなく耐熱性が良く、又、-40℃のドライアイス、メタノールに1分間沈没し、つづいて100℃で10分間熱風乾燥する。これを10回くり返す。ヒートショックテストを行なつたが全く異常はなかつた。また、蒸沸水中に2時間浸漬しても、白化やクラックの発生は全くなかつた。

実施例 2

ポリブロビレングリコール(分子量約800)1モルに對して2.0モルのヘキサメチレンジイソシアニートを、70～80℃で2時間で滴下し、その後8時間反応させた。この反応物に、更にヒドロキシブロビルアクリレートを2.2モル、貯蔵禁止剤としてメトキノンを全重量の500ppmと

なるように加え、触媒としてジオクタルスズフラーレートを全重量に対して 1 0 0 0 ppm 加え、 7 0 ~ 8 0 ℃で 1 0 時間反応させポリウレタンアクリレート (D) を得た。

次いで、上記ポリウレタン・アクリレート (D) 3 5 9 g、下記構造式を



有するアクリル酸エステル 6 5 g、1-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-ブロバン-1-オノン（マルク社製ダロキニア-1-175）0.2 g を加え、密閉し、この組成物をガラスで作つたレンズ状の皿に注入し充分に脱泡した後、ソードフレームに連結した発光ダイオード素子を設置した。そのうち、実施例 1 と同様に紫外線を照射した。組成物は、10 秒で完全硬化した。硬化後、ガラス面より発光ダイオード素子を離脱すると素子上面にレンズ状硬化物が形成された。この硬化物には着色がなく透明性が良く、260 ℃のハンドルに

10 秒間浸漬してもクラックなどの異常は、全くなく耐熱性が良い。又 -40 ℃のドライアイス、メタノールに 1 分間浸漬し、つづいて 100 ℃で 10 分間熱風乾燥する。これを 10 回くり返す。ヒートショックテストを行なつたが全く異常はなかつた。また蒸沸水中に 2 時間浸漬しても、白化やクラックの発生は全くなかった。

比較例 1

実施例 1 で使用したポリウレタン・アクリレート (A) 3 0 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 7 0 g、1-ヒドロキシシクロヘキサンフェニルケトン（ナバ・ガイギー社製イルガキニア-1-84）0.2 g を加え、密閉し、この組成物をガラスで作つたレンズ状の型に注入し充分に脱泡した後、ソードフレームに連結した発光ダイオード素子を設置した。その後、ソードフレームに連結した発光ダイオード素子を設置した、そのうち、実施例 1 と同様に紫外線を照射した。硬化後、ガラス型より発光ダイオード素子を離脱すると素子上面にレンズ状硬化物が形成された。

この硬化物を、260 ℃のハンドルに 10 秒間浸

漬したところ全体にクラックが入つた。又 -40 ℃のドライアイス、メタノールに 1 分間浸漬し、つづいて 100 ℃で 10 分間熱風乾燥する。これを 1 回かこなつたところ、全体にクラックが入つた。また蒸沸水中に 2 時間浸漬しても、クラックの発生はなかつた。

特許出願人

日本化薬株式会社